

PRODUKTY NIEORGANICZNE	NORMA BRANŻOWA	BN-65
	Produkty nieorganiczne Siarczan żelazawy siedmiowodny techniczny	6016-10
		Grupa katalogowa X 14

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest siarczan żelazawy siedmiowodny otrzymywany z ługów potrawiennych powstających w hutnictwie i przemyśle metalowym pod wpływem trawienia ich wyrobów przy pomocy kwasu siarkowego, którego głównym składnikiem jest związek o wzorze $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

1.2. Zastosowanie. Siarczan żelazawy siedmiowodny ma zastosowanie w przemyśle farb i lakierów, do koagulacji wody, konserwacji drewna, tępienia niektórych chwastów, w przemyśle gazowniczym oraz do innych celów.

1.3. Gatunki. W zależności od zawartości głównego składnika i zanieczyszczeń różni się trzy gatunki siarczanu żelazawego siedmiowodnego: I, II i III.

1.4. Przykład oznaczenia siarczanu żelazawego siedmiowodnego technicznego gatunku I:

SIARCZAN ŻELAZAWY SIEDMIOWODNY TECHNICZNY I BN-64/6016-10

1.5. Normy związane

- PN/C-04506 Chemiczne badania i próby. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej. Wytyczne dla produktów sypkich
- PN/C-04507 Chemiczne badania i próby. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej. Wytyczne ogólne
- PN/C-04511 Chemiczne badania i próby. Oznaczanie małych zawartości arsenu
- PN/C-60010 Chemiczne badania i próby. Przyrządy do pobierania próbek. Zgłębniki do produktów sypkich i w kawałkach
- PN/C-06500 Odczynniki. Przygotowanie roztworów do kolorymetrii nefelometrii
- PN/C-06501 Odczynniki. Roztwory pomocnicze, mieszaniny i papierki wskaźnikowe stosowane w analizie odczynników nieorganicznych

2. WYMAGANIA TECHNICZNE

2.1. Wymagania ogólne. Siarczan żelazawy siedmiowodny powinien mieć postać kryształów różnych rozmiarów, dobrze rozpuszczalnych w wodzie, barwy jasnozielonej z niebieskim odcieniem. Dopuszcza się również odcień brunatny.

Zjednoczenie Przemysłu Nieorganicznego

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Nieorganicznego dnia 16 grudnia 1965 r
jako norma obowiązująca w zakresie produkcji od dnia 1 lipca 1966 r
(Mon Pol nr 3/1966 poz 24)

2.2. Wymagania szczegółowe

Wymagania	Gatunki		
	I	II	III
a) Siarczamu żelazawego ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), %, co najmniej	96	90	85
b) Siarczamu żelazowego $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, %, najwyżej	0,6	1,5	3
c) Wolnego kwasu siarkowego (H_2SO_4), %, najwyżej	0,5	0,75	1
d) Cynku (Zn), %, najwyżej	0,02	0,05	0,1
e) Manganu (Mn), %, najwyżej	0,1	0,3	0,5
f) Arsenu (As), %, najwyżej	0,001	0,005	0,005
g) Miedzi (Cu), %, najwyżej	0,01	0,4	nie normalizuje się
h) Metali alkalicznych i ziem alkalicznych (jako siarczany), %, najwyżej	0,2	0,5	-"-
i) Substancji nierozpuszczalnych w wodzie, %, najwyżej	0,3	0,5	-"-
j) Krzemionki (Si), %, najwyżej	0,03	nie normalizuje się	-"-

Oznaczanie wg b) i d) - j) wykonuje się tylko na specjalne życzenie odbiorców.

3. OPAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

3.1. Opakowanie. Siarczan żelazawy siedmiowodny należy przewozić luzem, krytymi środkami lokomocji bądź w uzasadnionych przypadkach w trójwarstwowych workach papierowych o zawartości 50 kg netto. Dopuszcza się inny rodzaj opakowania gwarantujący jakość produktu.

Na każdym opakowaniu powinien być napis zawierający co najmniej:

- nazwę lub znak wytwórni,
- oznaczenie zgodne z 1.4,
- numer partii lub datę produkcji,
- wagę brutto i netto.

3.2. Przechowywanie i transport. Siarczan żelazawy siedmiowodny należy przechowywać w suchych magazynach.

4. BADANIA TECHNICZNE

4.1. Pobieranie próbek. Należy stosować zasady wg PN/C-04507. W przypadku wysyłki siarczamu żelazawego luzem, próbki należy pobierać z każdego wagonu z rozmaitych głębokości, z miejsc rozrzuczonych systemem szachownicy, oddalonych od siebie nie więcej niż 2 m.

Dla siarczamu żelazawego pakowanego w worki, w zależności od liczności partii, należy wybrać w sposób losowy następującą liczbę opakowań jednostkowych.

Liczba opakowań w partii	Liczba opakowań, którą należy wziąć do pobierania próbek
do 15	6
16 - 25	9
26 - 63	12
64 - 160	14
161 - 250	15
251 - 400	16

Próbki należy pobierać zgłębnikiem wg PN/C-60010 z wierzchu, ze środka i ze spodu. Wielkość próbki z jednej partii powinna wynosić co najmniej 2 kg.

Średnią próbkę laboratoryjną o masie 500 g należy przygotować wg PN/C-04506. Próbkę rozjemczą przechowywać w ciągu co najmniej 1 miesiąca.

4.2. Rodzaje i wykonanie badań

4.2.1. Oznaczanie zawartości siarczanu żelazawego $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

4.2.1.1. Odczynniki i roztwory

- Woda destylowana nie zawierająca CO_2 , przygotowana wg PN/C-06501.
- Kwas siarkowy cz.d.a. (1,84).
- Nadmanganian potasowy cz.d.a., roztwór 0,1n.

4.2.1.2. Wykonanie oznaczania. Do kolby stożkowej o pojemności 500 ml odważyć 1 g badanego siarczanu żelazawego z dokładnością do 0,0002 g. Próbkę rozpuścić w 100 ml wody destylowanej nie zawierającej CO_2 i 3 ml kwasu siarkowego. Roztwór rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 200 ml i miareczkować 0,1n roztworem nadmanganianu potasowego do ukazania się nie zanikającego różowego zabarwienia.

4.2.1.3. Obliczanie wyników. Zawartość siarczanu żelazawego siedmiowodnego $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{V \cdot 0,0278 \cdot 100}{G} = \frac{V \cdot 2,78}{G}$$

w którym:

- V - objętość ściśle 0,1n roztworu nadmanganianu potasowego zużytego do miareczkowania, ml,
- 0,0278 - ilość siarczanu żelazawego ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) odpowiadająca 1 ml ściśle 0,1n roztworu nadmanganianu potasowego, g,
- G - odważka badanego siarczanu żelazawego, g.

4.2.2. Oznaczanie zawartości siarczanu żelazawego $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

4.2.2.1. Odczynniki i roztwory

- Kwas siarkowy cz.d.a., roztwór 20-procentowy.
- Jodek potasowy cz.d.a.
- Tiosiarczan sodowy cz.d.a., roztwór 0,01n.
- Skrobia, roztwór 1-procentowy.

4.2.2.2. Wykonanie oznaczania. Do kolby stożkowej pojemności 500 ml z doszlifowanym korkiem odważyć z dokładnością do 0,001 g 1 g badanego siarczanu żelazawego. Próbkę rozpuścić ogrzewając w 20 ml wody destylowanej i 10 ml kwasu siarkowego. Po ostudzeniu roztworu dodać około 0,5 g jodku potasowego, kolbę szybko zamknąć i pozostawić bez dostępu światła na przeciąg 15 min. Po upływie tego czasu roztwór rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 50 ml i miareczkować wydzielony jód roztworem tiosiarczanu sodowego do jasnożółtego zabarwienia, dodać 2 ml roztworu skrobi i miareczkować dalej do zaniku niebieskiego zabarwienia roztworu.

4.2.2.3. Obliczanie wyników. Zawartość siarczanu żelazawego $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (X_2) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{V \cdot 0,002005 \cdot 100}{G} = \frac{V \cdot 0,2005}{G}$$

w którym:

- V - objętość ściśle 0,01n roztworu tiosiarczanu sodowego zużytego do miareczkowania, ml,
- 0,002005 - ilość siarczanu żelazawego $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ odpowiadająca 1 ml ściśle 0,01n roztworu tiosiarczanu sodowego, g,
- G - odważka badanego siarczanu żelazawego, g.

4.2.3. Oznaczanie zawartości kwasu siarkowego H_2SO_4

4.2.3.1. Odczynniki i roztwory

- a) Alkohol etylowy - bezwodny.
- b) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 0,1n.
- c) Czerwień metylowa - wskaźnik, roztwór alkoholowy 0,1-procentowy.

4.2.3.2. Wykonanie oznaczania. Do kolby pomiarowej pojemności 250 ml odważyć 10 g badanego siarczynu żelazawego z dokładnością do 0,01 g. Próbkę zalać 150 ml alkoholu bezwodnego i wstrząsać w ciągu 5 min. Następnie zawartość kolby uzupełnić alkoholem do kreski i sączyć przez suchy twardy sączek do suchego naczynia, odlewając kilkanaście pierwszych mętnych mililitrów przesączu. Przesącz powinien być klarowny. Do kolby stożkowej o pojemności 200 ml pobrać pipetą 50 ml przesączu (2 g), dodać 1 + 2 kropel czerwieni metylowej i miareczkować roztworem wodorotlenku sodowego do pomarańczowo-żółtego zabarwienia roztworu. Miareczkowanie należy przeprowadzać ostrożnie dodając roztwór wodorotlenku sodowego kroplami, stale mieszając i uważając, aby nie zaczął się wytrącać osad wodorotlenku żelazawego. (Siarczyn żelazawy, ponieważ jest uwodniony, przechodzi częściowo do roztworu alkoholowego).

4.2.3.3. Obliczanie wyników. Zawartość kwasu siarkowego H_2SO_4 (X_3) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{V \cdot 0,0049 \cdot 250 \cdot 100}{G \cdot 50} = \frac{V \cdot 2,45}{G}$$

w którym:

- V - objętość ściśle 0,1n roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania, ml,
- 0,0049 - ilość kwasu siarkowego H_2SO_4 odpowiadająca 1 ml ściśle 0,1n roztworu wodorotlenku sodowego, g,
- G - odważka badanego siarczynu żelazawego, g.

4.2.4. Oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w wodzie

4.2.4.1. Wykonanie oznaczania. 10 g badanego siarczynu żelazawego odważonego z dokładnością do 0,01 g rozpuścić w 100 ml wody destylowanej zakwaszonej 2 ml kwasu siarkowego (1,84), ogrzewając na łaźni wodnej w temperaturze $80^{\circ}C$ w ciągu 30 min. Następnie roztwór przesączyć przez wysuszony uprzednio w temperaturze $105^{\circ}C$ do stałej masy tygiel szklany G-4. Pozostałość na tyglu przemyć gorącą wodą do zaniku reakcji na jon siarczynowy (próba z chlorkiem barowym) i suszyć w temperaturze $105^{\circ}C$ do stałej masy.

4.2.4.2. Obliczanie wyników. Zawartość substancji nierozpuszczalnych w wodzie (X_4) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{(G_1 - G_2)}{G} \cdot 100$$

w którym:

- G_1 - masa tygla z substancjami nierozpuszczalnymi, g,
- G_2 - masa tygla pustego, g,
- G - odważka badanego siarczynu żelazawego, g.

4.2.5. Oznaczanie zawartości cynku metodą polarograficzną¹⁾

4.2.5.1. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas cytrynowy cz.d.a., roztwór 2-procentowy.

¹⁾ Metodę nefelometryczną stosuje się jako metodę zastępczą z braku polarografu.

b) Roztwór wzorcowy cynku: 4,4 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ rozpuścić w wodzie destylowanej i rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do objętości 1 l.

10 ml tego roztworu przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i rozcieńczyć wodą destylowaną do kreski. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 0,1 mg Zn.

4.2.5.2. Aparatura. Polarograf z kroplową elektrodą rtęciową z dopływem azotu.

4.2.5.3. Wykonanie oznaczania. 5 g badanego siarczanu żelazawego odważyć z dokładnością do 0,001 g rozpuścić w wodzie destylowanej, rozcieńczyć w kolbie pomiarowej pojemności 250 ml do kreski i dokładnie wymieszać. Roztwór ten służy do oznaczania cynku i miedzi metodą polarograficzną. Do dwóch kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć po 25 ml (0,5 g) badanego roztworu gatunku I lub po 10 ml (0,2 g) gatunku II albo po 5 ml (0,1 g) gatunku III. Do jednej z tych dwóch kolb odmierzyć za pomocą mikrobiurety lub półmikrobiurety 1 ml (0,1 mg) roztworu wzorcowego cynku. Następnie do obu kolb dodać po 5 ml roztworu kwasu cytrynowego, zawartość ich uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać. 15 ml roztworu nie zawierającego wzorca przenieść do naczynka polarograficznego, usunąć z niego tlen przepuszczając azot w ciągu 10 min i polarografować w zakresie od 0,9 do 1,3 V. W ten sposób polarografować roztwór badany z dodanym wzorcem.

Wysokość fali otrzymanej przy polarografowaniu roztworu badanego nie zawierającego wzorca nie powinna być większa niż przyrost wysokości fali otrzymanej przy polarografowaniu badanego roztworu z dodanym wzorcem.

4.2.6. Oznaczanie zawartości cynku metodą nefelometryczną

4.2.6.1. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas octowy cz.d.a., roztwór 30-procentowy.
- b) Siarkowodór gazowy.
- c) Azotan amonowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.
- d) Kwas solny cz.d.a., roztwór 2+1.
- e) Amoniak cz.d.a. (0,96).
- f) Żelazocyjanek potasowy cz.d.a., roztwór 3-procentowy świeżo przygotowany.
- g) Roztwór wzorcowy cynku: 4,4 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ rozpuścić w wodzie destylowanej i rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do objętości 1 l.

10 ml tego roztworu rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do objętości 100 ml. 1 ml przygotowanego roztworu zawiera 0,1 mg Zn.

4.2.6.2. Wykonanie oznaczania. 2 g badanego siarczanu żelazawego odważyć z dokładnością do 0,01 g rozpuścić w 40 ml wody destylowanej, dodać 2 ml kwasu octowego, nasycić siarkowodorem i pozostawić na 24 godz. Po tym czasie osad odsączyć, przemyć wodą, a następnie dodać 50 ml roztworu azotanu amonowego. Osad wraz z sączkiem dokładnie spopielić i lekko przepażyć. Do osadu dodać dwukrotnie po 5 ml kwasu azotowego odparowując każdorazowo do sucha. Następnie pozostałość rozpuścić w 20 ml wody destylowanej i 2 ml kwasu solnego. Do roztworu dodać 10 ml amoniaku i ogrzewać na łaźni wodnej, tak aby zapach amoniaku był lekko wyczuwalny. Wydzielony osad odsączyć i przemyć wodą destylowaną. Przesącz i wody z przemycia przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml, dopełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać. Do zlewki o pojemności 150 ml odmierzyć 10 ml (0,2 g) badanego roztworu gatunku I lub II albo 5 ml (0,1 g) gatunku III. Odmierzony roztwór zobojętnić kwasem solnym dodając 1 ml nadmiaru. Następnie dodać 0,3 ml roztworu żelazocyjanu potasowego i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 60 ml.

Badany siarczan żelazawy odpowiada wymaganiom normy, jeśli powstałe po 5 min zmętnienie roztworu badanego nie będzie mocniejsze niż zmętnienie równocześnie przygoto-

wanego roztworu porównawczego zawierającego w tej samej objętości tę samą ilość odczynników oraz:

- dla gatunku I - 0,04 mg Zn,
- dla gatunku II - 0,1 mg Zn,
- dla gatunku III - 0,1 mg Zn.

4.2.7. Oznaczanie zawartości miedzi metodą polarograficzną¹⁾

4.2.7.1. Odczynniki i roztwory

- a) Chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 5-procentowy.
- b) Kwas solny cz.d.a., roztwór 0,5n.
- c) Rodanek potasowy cz.d.a.
- d) Żelatyna, roztwór 0,25-procentowy.
- e) Roztwór wzorcowy miedzi: 3,93 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w wodzie destylowanej i rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do objętości 1 l. 10 ml tego roztworu przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 0,1 mg Cu.

4.2.7.2. Aparatura. Polarograf z kropłową elektrodą rtęciową z dopływem azotu.

4.2.7.3. Wykonanie oznaczania. Do dwóch zlewek o pojemności 100 ml odmierzyć po 50 ml (1 g) badanego roztworu gatunku I przygotowanego wg 4.2.5.3 lub po 5 ml (0,1 g) gatunku II. Do jednej z tych dwóch zlewek dodać:

- dla gatunku I - 0,1 mg Cu,
- dla gatunku II - 0,4 mg Cu.

Następnie do obu zlewek dodać po 20 ml wody destylowanej, 10 ml chlorowodoru hydroksyloaminy i 2 ml kwasu solnego. Roztwór ogrzać do wrzenia i dodać 2 g rodanku potasowego. Po ostudzeniu i dodaniu 1 ml roztworu żelatyny roztwór przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml i dopełnić wodą destylowaną do kreski. 15 ml badanego roztworu nie zawierającego roztworu wzorcowego miedzi przenieść do naczynka polarograficznego, usunąć z niego tlen przepuszczając azot w ciągu 10 min i polarografować w zakresie od 0,25 do 0,5 V. W ten sam sposób polarografować roztwór próbki badanej zawierający roztwór wzorcowy miedzi. Wysokość fali otrzymanej w przypadku polarografowania roztworu badanego nie zawierającego roztworu wzorcowego miedzi nie powinna być większa niż przyrost wysokości fali otrzymanej przy polarografowaniu badanego roztworu z dodatkiem roztworu wzorcowego miedzi.

4.2.8. Oznaczanie zawartości miedzi w gatunku I metodą kolorymetryczną

4.2.8.1. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas cytrynowy cz.d.a.
- b) Amoniak cz.d.a. (0,91), roztwór 1+1.
- c) Dwuetylodwutiokarbaminian sodowy, roztwór wodny 0,1-procentowy.
- d) Alkohol amyłowy.
- e) Roztwór wzorcowy miedzi przygotowany wg PN/C-06500. 10 ml tego roztworu rozcieńczyć wodą destylowaną w kolbie pomiarowej o pojemności 1 l do kreski. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 0,01 mg Cu.

4.2.8.2. Wykonanie oznaczania. 10 ml (0,2 g) badanego roztworu przygotowanego wg 4.2.6.2 odmierzyć za pomocą półmikrobiurety do cylindra pomiarowego o pojemności 50 ml z doszlifowanym korkiem. Następnie dodać 20 ml wody destylowanej, 1 g kwasu cytrynowego, 5 ml roztworu amoniaku, 5 ml roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego i 10 ml alkoholu amyłowego. Zawartość cylindra wstrząsać w ciągu 1 min i pozostawić do oddzielenia się warstw.

¹⁾ Metodę kolorymetryczną stosuje się jako metodę zastępczą z braku polarografu.

Powstałe żółte zabarwienie warstwy alkoholowej nie powinno być mocniejsze od zabarwienia warstwy alkoholowej roztworu porównawczego przygotowanego równocześnie i zawierającego w tej samej objętości te same ilości odczynników oraz 0,02 mg Cu.

4.2.9. Oznaczanie zawartości miedzi w gatunku II metodą kolorymetryczną.

4.2.9.1. Odczynniki i roztwory

- a) Amoniak cz.d.a. (0,91).
- b) Roztwór wzorcowy miedzi przygotowany wg PN/C-06500. 1 ml tego roztworu zawiera 1 mg Cu.

4.2.9.2. Wykonanie oznaczania. 25 ml (0,5 g) badanego roztworu przygotowanego wg 4.2.6.2 odmierzyć za pomocą pipety do zlewki o pojemności 100 ml, dodać 5 ml amoniaku i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 50 ml. Niebieskie zabarwienie badanego roztworu nie powinno być mocniejsze od zabarwienia przygotowanego równocześnie roztworu porównawczego zawierającego w tej samej objętości 7,5 ml amoniaku oraz 2 mg Cu.

4.2.10. Oznaczanie zawartości manganu Mn

4.2.10.1. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas azotowy cz.d.a. (1,4).
 - b) Kwas fosforowy cz.d.a., roztwór 25-procentowy.
 - c) Nadsiarczan amonowy cz.d.a., roztwór 20-procentowy.
 - d) Azotan srebra cz.d.a., roztwór około 0,1n.
 - e) Roztwór wzorcowy manganu: 4,389 g siarczanu manganowego $MnSO_4 \cdot 6H_2O$ cz.d.a. rozpuścić w wodzie destylowanej i rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do objętości 1 l.
- 10 ml tego roztworu rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do objętości 100 ml. Tak przygotowany 1 ml roztworu zawiera 0,1 mg Mn.

4.2.10.2. Wykonanie oznaczania. 5 g badanego siarczanu żelazawego rozpuścić w 200 ml wody destylowanej i 10 ml kwasu azotowego. Roztwór gotować do usunięcia tlenków azotu. Następnie ilościowo przenieść ostudzony roztwór do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Do zlewki o pojemności 150 ml odmierzyć 10 ml (0,1 g) badanego roztworu. Następnie dodać 50 ml wody destylowanej, 3 ml kwasu fosforowego (roztwór odbarwia się), 5 ml roztworu nadsiarczanu amonowego i 1 ml roztworu azotanu srebra. Roztwór ogrzać do wrzenia i utrzymywać w stanie lekkiego wrzenia w ciągu 10 min. Po ostudzeniu zawartość zlewki rozcieńczyć do objętości 100 ml.

Badany siarczan żelazawy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli różowofioletowe zabarwienie roztworu nie jest mocniejsze od zabarwienia roztworu porównawczego przygotowanego równocześnie w ten sam sposób i zawierającego w tej samej objętości te same ilości odczynników oraz:

- dla gatunku I - 0,1 mg Mn,
- dla gatunku II - 0,3 mg Mn,
- dla gatunku III - 0,5 mg Mn.

4.2.11. Oznaczanie zawartości metali alkalicznych i ziem alkalicznych (jako siarczany)

4.2.11.1. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas azotowy cz.d.a. (1,4).
- b) Amoniak cz.d.a. (0,96).
- c) Kwas siarkowy cz.d.a. (1,84).

4.2.11.2. Wykonanie oznaczania. 5 g badanego siarczanu żelazawego odważonego z dokładnością do 0,01 g rozpuścić w 100 ml wody destylowanej, dodać 5 ml kwasu azotowego i gotować w ciągu kilku min. Następnie dodać 35 ml amoniaku. Roztwór z osadem prze-

nieść do kolby pomiarowej o pojemności 250 ml i po ostudzeniu dopełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór sączyć przez suchy sączonek do suchego naczynia, odrzucając pierwsze 20 ml przesączone. Odmierzyć 100 ml przesączone (2 g) i odparować na łaźni piaskowej w uprzednio wyprażonej do stałej masy parownicy porcelanowej. Pozostałość rozpuścić w 10 ml wody destylowanej, w razie potrzeby przesączyć i dodać 0,5 ml kwasu siarkowego i ponownie odparować do sucha. Pozostałość ostrożnie prażyć, początkowo na palniku, a następnie w piecu elektrycznym w temperaturze $700 \pm 750^{\circ}\text{C}$ do stałej masy.

Badany siarczan żelazawy odpowiada wymaganiom normy, jeśli masa wyprażonej pozostałości nie przekracza:

dla gatunku I - 4 mg,

dla gatunku II - 10 mg.

4.2.12. Oznaczanie zawartości krzemu Si¹⁾

4.2.12.1. Zasada metody. Do rozpuszczonej w mieszaninie kwasów solnego i azotowego próbki dodaje się molibdenian amonowy w celu utworzenia zespolonego związku krzemomolibdenowego, który następnie redukuje się siarczanem żelazowo-amonowym w obecności kwasu szczawowego do błękitu krzemomolibdenowego.

Pomiar ekstynkcji przeprowadza się w odniesieniu do odpowiednio przygotowanego roztworu próbki badanej, w którym przez zmianę kolejności dodawania odczynników nie wywołuje się barwnego kompleksu krzemomolibdenowego.

4.2.12.2. Odczynniki i roztwory

a) Mieszanina kwasów do rozpuszczania: do 500 ml wody destylowanej dodać 125 ml kwasu solnego cz.d.a. (1,19) oraz 45,5 ml kwasu azotowego cz.d.a. (1,4) i rozcieńczyć wodą do objętości 1 l.

b) Molibdenian amonowy cz.d.a., roztwór 2,5-procentowy przygotowany w dniu użycia.

c) Kwas szczawowy cz.d.a., roztwór 5-procentowy.

d) Siarczan żelazowo-amonowy cz.d.a., roztwór 6-procentowy przygotowany w następujący sposób: 6 g odczynnika rozpuścić w 50 ml wody i 1 ml kwasu siarkowego (3,5 ml kwasu siarkowego stężonego rozcieńczonego wodą do objętości 100 ml) i rozcieńczyć wodą do objętości 100 ml. Roztwór przygotować w dniu użycia.

e) Siarczan żelazawy cz.d.a., nie zawierający krzemu do wykreślenia krzywej wzorcowej.

f) Wzorcowy roztwór krzemu: 0,8562 g utartej i uprzednio wyprażonej w temperaturze 1000°C krzemionki cz.d.a., stopić z 25 g bezwodnego węgla sodowego. Następnie wylugować w 100 ml wody destylowanej i przesączyć przez sączonek z miazgą. Sączonek przemyć 1-procentowym roztworem węgla sodowego i przesączyć rozcieńczyć w kolbie pomiarowej do objętości 1 l. 1 ml tego roztworu zawiera 0,0004 g Si. 25 ml tego roztworu rozcieńczyć wodą destylowaną w kolbie pomiarowej do objętości 500 ml. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 0,00002 g Si. Roztwór ten należy przygotować bezpośrednio przed wykreśleniem krzywej wzorcowej i przechowywać w naczyniu z tworzywa sztucznego.

4.2.12.3. Aparatura. Fotometr Pulfricha lub aparat podobnego typu.

4.2.12.4. Wykonanie oznaczania. 1 g próbki odważonej z dokładnością do 0,01 g rozpuścić w 50 ml mieszaniny kwasów. Roztwór ogrzać do wrzenia i gotować w ciągu kilku minut w celu usunięcia tlenków azotu. Następnie przenieść roztwór ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 500 ml, po ostudzeniu rozcieńczyć wodą destylowaną do kreski.

¹⁾Oznaczanie to można również wykonać metodą wzrokową porównując zabarwienie badanej próbki przygotowanej wg 4.2.12.4 (roztwór A) z porównawczą przygotowaną wg 4.2.12.5 (do wykreślenia krzywej wzorcowej) zawierającą 15 ml wzorca, co odpowiada 0,03% Si.

Po 10 ml tego roztworu odmierzyć do dwóch kolb pomiarowych pojemności 50 ml. Zawartość jednej kolby (A) należy traktować jako próbkę badaną, a zawartość drugiej (B) jako porównawczą. Następnie do obu kolb dodać zachowując kolejność:

a) Do roztworu badanego (A) dodać 10 ml roztworu molibdenianu amonowego, zamieszać i pozostawić na przeciąg 10 min. Następnie dodać 10 ml roztworu kwasu szczawioowego zamieszać i pozostawić na przeciąg 5 min. Dodać 5 ml roztworu siarczanu żelazowo-amonowego, rozcieńczyć wodą destylowaną do kreski i wymieszać.

b) Do roztworu porównawczego (B) dodać 10 ml roztworu kwasu szczawioowego, zamieszać i pozostawić na przeciąg 10 min. Następnie dodać 10 ml roztworu molibdenianu amonowego, a po 5 min 5 ml siarczanu żelazowo-amonowego. Roztwór w kolbie dopełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Po upływie 10 min zmierzyć ekstynkcję roztworu badanego (A) w stosunku do roztworu porównawczego (B).

4.2.12.5. Wykreślenie krzywej wzorcowej. W zlewkach o pojemności 150 ml rozpuścić w 50 ml mieszaniny kwasów 1 g siarczanu żelazowego nie zawierającego krzemu. Do każdej zlewki kolejno dodać po: 0,5, 10, 15, 20, 25 i 30 ml wzorcowego roztworu krzemu co odpowiada 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06% Si. Roztwory ogrzać do wrzenia i gotować w ciągu kilku minut w celu wydzielenia się tlenków azotu. Następnie przenieść roztwory do kolb pomiarowych o pojemności 500 ml i po ostudzeniu rozcieńczyć wodą destylowaną do kreski. Z tak przygotowanych roztworów odmierzyć pipetą po dwie porcje po 10 ml do kolb pomiarowych o pojemności 50 ml i dalej postępować aż do wykonania pomiarów ekstynkcji w sposób podany w 4.2.12.4. Na podstawie uzyskanych odczytów ekstynkcji i wyliczonych zawartości krzemu w procentach wykreślić krzywą wzorcową dla zakresu od 0 do 0,06% Si.

4.2.12.6. Obliczanie wyników. Procentową zawartość krzemu odczytać z krzywej wzorcowej. Zabarwienie próbki badanej nie powinno być mocniejsze od próbki porównawczej.

4.2.13. Oznaczanie zawartości arsenu As. 1 g badanego siarczanu żelazowego odważonego z dokładnością do 0,01 g rozpuścić w wodzie destylowanej i rozcieńczyć w kolbie pomiarowej o pojemności 100 ml do kreski. Oznaczanie wykonać wg PN/C-04511 odmierzając do analizy 25 ml badanego roztworu I gatunku lub 10 ml II i III gatunku.

Do roztworu porównawczego należy dodać dla gatunku I - 0,0025 mg As, a dla gatunku II i III - 0,005 mg As.

K O N I E C